Über Farbstoffe der Oxythionaphthenreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Von

Hugo Klaber

aus Soprou in Ungarn.

Tag der Promotion: 25. Februar 1911.

14

Referenten:

Professor Dr. **Gabriel.**

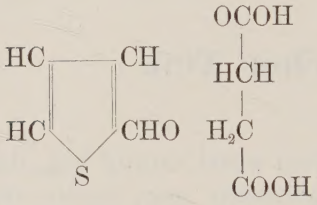
Professor Dr. **Nernst.**

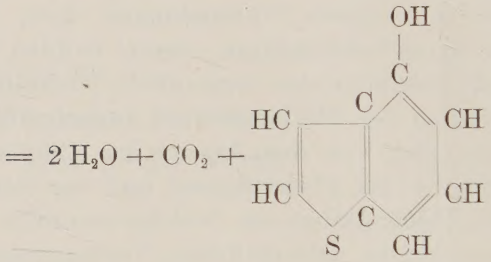
Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N 24.
Linienstraße 158.

Theoretischer Teil.

Eine Reihe von Tatsachen weist darauf hin, daß im Kern des Benzols, Naphthalins usw. sowie der Derivate dieser Verbindungen zwei CH-Gruppen durch ein Schwefelatom ersetzt werden können, ohne daß hierdurch eine wesentliche Änderung der Eigenschaften der Muttersubstanz herbeigeführt wird. So leitet sich von dem Benzol das Thiophen, von dem Chinolin das Phenylthiazol und von dem Naphthalin das Thionaphthen ab, welche sämtlich mit den entsprechenden schwefelfreien Verbindungen die größte Ähnlichkeit zeigen. Bei der vorliegenden Arbeit hatte ich hauptsächlich die nähere Untersuchung des Oxythionaphthens ins Auge gefaßt, welches sich vom α-Naphthol dadurch unterscheidet, daß in demjenigen Benzolkern, welcher die Hydroxylgruppe trägt, zwei benachbarte CH-Gruppen durch ein Schwefelatom ersetzt sind. Die Muttersubstanz dieses Körpers, das Thionaphthen, konnte längere Zeit nicht synthetisch dargestellt werden. Seine Existenzfähigkeit war jedoch als sicher anzunehmen, da es im V. Meyerschen Laboratorium gelang, ein Oxyderivat desselben, das Oxythionaphthen, welches die Hydroxylgruppe im intakten Benzolkern enthält, nach einem der Fittig-Erdmannschen α-Naphtholsynthese analogen Verfahren, nämlich durch Kondensation von Thiophenaldehyd und Bernsteinsäure, darzu-

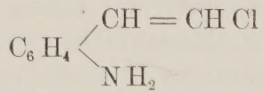
stellen. A. Biedermann[1]) erhielt es durch sechsstündiges Erhitzen eines innigen Gemisches von 6,8 g Thiophenaldehyd mit 10 g Dinatriumcuccinat und 6 g Essigsäureanhydrid auf 135°





Seine Untersuchungen ergaben, daß dieses α-Naphthol der Thiophenreihe in seinen qualitativen Reaktionen vollkommen dem gewöhnlichen α-Naphthol gleicht. Gattermann und Lockhardt[2]) versuchten, angeregt durch die Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung des Cumarons von Komppa, das Thionaphthen auf ähnliche Weise darzustellen, was auch gelang. Die Darstellungsweise ist folgende:

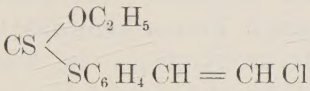
o-Amidochlorstyrol



[1]) Ber. 1615 [1886].

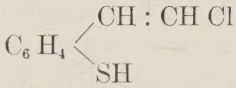
[2]) Ber. 26, 2808 [1893].

wurde in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazoverbindung unter Kühlung in eine wässerige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat abscheidet. Erwärmt man allmählich am Wasserbad so geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in ein dunkles Öl über, welches sich schwer reinigen läßt, aber ohne Zweifel aus der Verbindung



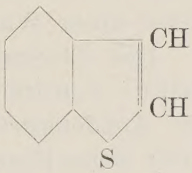
besteht.

Kocht man es mehrere Stunden mit alkoholischem Kali, so findet zunächst Verseifung zum Thiophenol



statt.

Dieses verliert weiterhin ein Molekül Salzsäure, wobei sich Thionaphthen



bildet.

Diese Darstellung des Thionaphthens, wie auch die des Cumarons, zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Indolsynthese aus o-Amidochlorstyrol und Natriumalkoholat. Wie das Indol die Muttersubstanz des Indigo, so ist das Thionaphthen die des Thioindigo. In seinen Eigenschaften und Reaktionen zeigt es, entsprechend dem oben aufgestellten Grundsatze, große

Übereinstimmung mit dem Naphthalin, so z. B. was den Geruch, die Flüchtigkeit und die Bildung des Pikrates betrifft. Eine ähnliche Analogie zeigt das Oxythionaphthen mit dem α-Naphthol in bezug auf die Bildung von Azofarbstoffen und des Methyläthers, sowie hinsichtlich der Flüchtigkeit. Etwas abweichend ist das Verhalten dieser Körper gegen Aldehyde, indem sich ein Aldehydmolekül mit nur einem Thioindoxylmolekül, hingegen mit zwei Molekülen α-Naphthol vereinigt. Ferner kann das Oxythionaphthen, welches die Hydroxylgruppe im Thiophenkern enthält, als Thioindoxyl bezeichnet werden, da es wie das Indoxyl große Neigung besitzt, sich mit verschiedenen Körpern zu Farbstoffen zu vereinigen. Die Untersuchung wurde namentlich in dieser Richtung geführt, wobei ich folgende Verbindungen erhielt. Das Thioindoxyl wurde mit verschiedenen Aldehyden, so mit Benzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Piperonal und Protocatechualdehyd, kondensiert. In den meisten Fällen genügt es, wenn man die beiden Komponenten in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Naphtha, Petroleum, auf höhere Temperatur erhitzt, wobei unter Wasserabspaltung Kondensation erfolgt. Das Thioindoxyl wurde außerdem noch mit Isatin, α-Isatinanilid, Isatinchlorid und m-Bromisatin kondensiert. Hierbei reagiert die dem Benzolkern benachbarte CO-Gruppe des Isatins mit dem Thioindoxyl unter Bildung eines Indirubins, in welchem eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist. Bei der Kondensation mit α-Isatinanilid entsteht jedoch nicht das Anilid, sondern es spaltet sich Anilin ab, und die Bindung des Anilids an das Thioindoxylmolekül erfolgt durch das α-Kohlenstoffatom, welches den Anilidrest trägt. Wie das α-Naphthol besitzt auch das

Thioindoxyl große Neigung, sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen zu vereinigen. So vereinigte ich es mit diazotiertem p-Nitranilin und Diazobenzol. Dann wurde mit Hilfe von Dimethylsulfat der Methyläther des Thioindoxyls dargestellt und schließlich die Reduktion mit Zinkstaub versucht. Leider gab die letztere Reaktion ein quantitativ sehr ungenügendes Resultat, und die erwartete Bildung von Thionaphthen konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung[1]) von Thioindoxyl.

Das für die nachfolgenden Versuche benützte Thioindoxyl wurde anfänglich in der von P. Friedländer beschriebenen Weise dargestellt, indem man Thioindoxylkarbonsäure durch Kochen mit Wasser zersetzte und das gebildete Thioindoxyl mit Wasser übertrieb. Man erhält so ein zunächst fast weißes Produkt, das sich aber im fein verteilten Zustande an der Luft ziemlich schnell rot färbt. Eine hierbei eintretende Oxydation kann zweckmäßig dadurch verhindert werden, daß man die Kristalle zusammenschmilzt und durch Abkühlen zu einem kompakten Kuchen kristallinisch erstarren läßt. Die unvermeidliche Rotfärbung beschränkt sich dann auf die äußerste Schicht, während die Hauptmenge im Innern farblos bleibt. Für die Gewinnung größerer Mengen erwies sich jedoch die Wasserdampfdestillation als sehr zeitraubend, da das Thioindoxyl ziemlich schwer flüchtig ist. Ich fand, daß man ein genügend reines Produkt auch erhält, wenn man eine konzentrierte Lösung von Thioindoxylkarbonsäure in der Hitze ansäuert, bis zur vollständigen Zersetzung derselben kurze Zeit kocht, hierauf mit Soda wieder schwach

[1]) Inaugural-Dissertation, G. Müller, Zürich: „Über schwefelhaltige Analoga der Indigogruppe."

alkalisch macht, das ausgeschiedene Öl durch Auskühlen zum Erstarren bringt, nach dem Filtrieren und Auswaschen in Äther löst, die rötlichbraun gefärbte ätherische Lösung einige Zeit am Rückflußkühler mit Tierkohle kocht und schließlich den Äther verdampft. Das zurückbleibende Thioindoxyl ist nur schwach rosa gefärbt und erhält sich in kompakten Stücken ohne erhebliche Oxydation.

Zum Nachweis von Thioindoxyl kann folgende Reaktion dienen. Man löst etwas Thioindoxyl im Wasser, entfernt die geringe Menge Thioindigo durch Filtration, gibt dann einige Tropfen Glucoselösung hinzu und überschichtet mit konzentrierter Schwefelsäure, wobei eine rote Farbenreaktion erfolgt. α-Naphthol gibt bekanntlich bei denselben Bedingungen eine blauviolette Farbenreaktion.

Darstellung des Methyläthers des Thioindoxyls.

Die Methylierung des Thioindoxyls wurde mit Dimethylsulfat bewerkstelligt. 3 g Thioindoxyl wurden in 10 ccm 10 proz. Natronlauge in der Wärme aufgelöst und 20 ccm Dimethylsulfat in kleinen Portionen unter Umschütteln und Erwärmen hinzugegossen. Die Lösung färbt sich hierbei bläulich, und es scheidet sich ein braunes Öl ab. Man muß auch durch Zusatz von Natronlauge dafür sorgen, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Das abgeschiedene braungefärbte Öl wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei es in die Vorlage farblos überging. Nach dem Aussalzen mit Kochsalz und Ausschütteln mit Äther wurde es mit Chlorkalzium getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl war hellgelb gefärbt und roch nach Wintergrünöl (Salizylsäuremethylester). Beim Stehen an

der Luft wie auch beim Fraktionieren färbte es sich rötlich; die Hauptmenge ging bei 260—261° unzersetzt über.

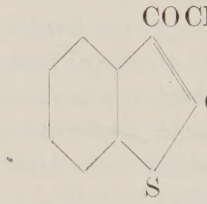
Analyse:

S-Bestimmung nach Carius.

0,1210 g Substanz gaben 0,1654 g Bariumsulfat.

Gefunden 18,72 Proz. Schwefel.

Berechnet für Formel



= 19,51 Proz. S.

Darstellung des Pikrates des Methyläthers.

Der durch Destillation gereinigte Methyläther wurde mit einer kaltgesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sich das Kondensationsprodukt nach kurzer Zeit in rötlichgelben Nadeln ausschied. Was die Löslichkeit des Körpers betrifft, so wird er in der Kälte von Wasser in äußerst geringen Mengen aufgenommen; in der Wärme scheidet er sich ölig ab; letzteres ist auch der Fall, wenn man ihn in 50 proz. Alkohol zu lösen versucht. In Benzol und Chloroform löst er sich schon in der Kälte leicht; in Petroläther ist er nicht, in kaltem Alkohol ziemschwer, in warmem leicht löslich. Das Pikrat wurde aus dem durch Fraktionieren gereinigten Methyläther wiederholt dargestellt und zeigte jedesmal den Schmelzpunkt 114—115°. Die Substanz vertrug das Um-

kristallisieren nicht; denn bei wiederholtem Umkristallisieren aus kleinen Mengen Alkohol fiel der Schmelzpunkt, und ein geeigneteres Lösungsmittel zum Umkristallisieren war nicht auffindbar. Voraussichtlich ist diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß beim Umkristallisieren eine partielle Verseifung stattfindet.

Versuch zur Reduktion von Thioindoxyl.

Nachstehende Versuche wurden angestellt in der Absicht, die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und zu dem bereits bekannten Thionaphthen zu gelangen. Gegen wässerige Reduktionsmittel wie Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Salzsäure erweist sich die Verbindung als vollkommen indifferent. Ich versuchte daher, den Sauerstoff durch energische Reduktion zu eliminieren, und unterwarf die Verbindung der Zinkstaubdestillation bei verschiedenen Bedingungen. Es stellte sich dabei heraus, daß eine trockene Destillation über eine längere Schicht erhitzten Zinkstaubes starke Zersetzung herbeiführt, so daß die Reduktion zweckmäßig nur mit kleinen Quantitäten durchgeführt wird. Ich verfuhr schließlich in folgender Weise. 3—4 g Thioindoxyl wurden mit Zinkstaub gemengt und dann in ein einerseits geschlossenes, ca. 40 cm langes, schwer schmelzbares Rohr eingefüllt; sodann wurde auch etwas mit Zinkstaub überzogener Bimsstein hinzugegeben. Bei nicht allzu starkem Erhitzen geht in die Vorlage ein bräunlich gefärbtes, nach Naphthalin riechendes Öl über. Dieses Öl, das sich zweifellos als ein Gemisch verschiedener Substanzen erwies, wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt und sodann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die

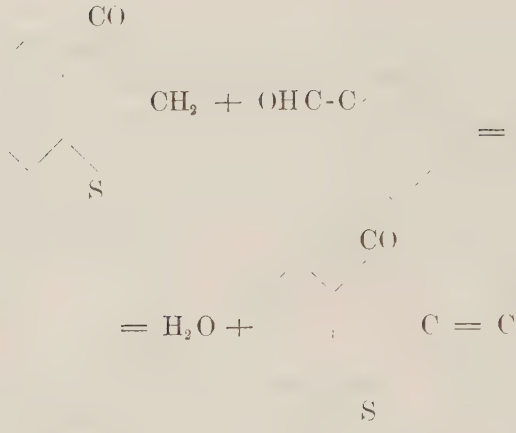
Destillate sind von verschiedener Flüchtigkeit. Das zunächst übergehende, leicht flüchtige Öl ist farblos und zeigt einen intensiven Geruch nach Naphthalin. Da es durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und seine Menge zum Fraktionieren zu gering war, versuchte ich es durch Überführung in eine Pikrinsäureverbindung zu reinigen und in eine analysierbare Form zu bringen. Es wurde zu diesem Zwecke ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einer konzentrierten Pikrinsäurelösung durchgeschüttelt, wobei es zu einer rötlichgelben Masse erstarrte. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhält man lange hellgelbe Nadeln, die nach wiederholtem verlustreichen Umkristallisieren schließlich bei 125—126° schmolzen. Zu einer Analyse reichte die Substanz nicht aus, so daß ich mich auf qualitative Reaktionen beschränken mußte. Auf Zusatz von Natronlauge zersetzt sich das Pikrat sofort und liefert ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, nach Naphthalin riechendes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Auf Zusatz von Bromwasser zu der wässerigen Suspension verschwindet das Brom zwar beim Schütteln, es konnte jedoch nicht die Bildung eines festen Körpers beobachtet werden. Dieser letzte Befund sowie der bei 125° liegende Schmelzpunkt des Pikrates ließen es zweifelhaft erscheinen, ob in dem Öl in der Tat das erwähnte Thionaphthen vorlag. Dasselbe wurde bekanntlich zuerst von Gattermann und Lockhardt sowie von Komppa auf einem recht umständlichen Wege aus dem Orthomerkaptan des Chlorstyrols erhalten und als mit Wasserdampf flüchtige Substanz von naphthalinähnlichem Geruche beschrieben, welche bei 30° schmilzt. Das Pikrat soll nach den Angaben bei 148,8—149° schmelzen und auf Zusatz

von Bromwasser eine sehr charakteristische feste Dibromverbindung mit dem Schmelzpunkte von 55,3° geben. Dr. Komppa war so liebenswürdig, mir eine Probe sowohl der Dibromverbindung wie auch des Pikrates zukommen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle den besten Dank ausspreche. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei der Zinkstaubdestillation noch andere Stoffe auftreten, welche die Reinigung des gewünschten Produktes beeinträchtigen.

Dann versuchte ich auch, den Körper auf die Weise darzustellen, daß ich Thioindigo sowie die aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure mit Salzsäure ausgefällte Säure der Zinkstaubdestillation unterwarf. In beiden Fällen erhielt ich ebenfalls ein nach Naphthalin riechendes, bräunlich gefärbtes Öl.

Kondensation von Thioindoxyl mit aromatischen Aldehyden.

Die Kondensation von Thioindoxyl mit aromatischen Aldehyden verläuft wesentlich schneller und leichter als die analoge Reaktion mit Cumaranon. Es genügt in den meisten Fällen, die beiden Komponenten in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Naphtha, Petroleum, auf höhere Temperatur zu erhitzen, um eine Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung



zu bewirken.

Dieselbe Reaktion geht vor sich, wenn man beide Komponenten in Eisessig oder Alkohol löst und unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erwärmt. Im folgenden erwies es sich als nicht erforderlich, hierbei von reinem Thioindoxyl auszugehen: sondern es genügte, Thioindoxylkarbonsäure bzw. deren Natronsalz mit Eisessig kurze Zeit bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung zu kochen, hierauf die äquivalente Menge des Aldehyds zuzusetzen und die Kondensation durch Zufügen von etwas Salzsäure zu vollenden. Die meist schwer löslichen Kondensationsprodukte scheiden sich hierbei gewöhnlich in kristallinischer Form ab oder können durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in der Wärme abgeschieden werden. Analog den Aldehyden verhalten sich auch reaktionsfähige Diketone, wie Naphthochinon, Phenanthrenchinon und Isatin. Auch mit Diphenylenketon können derlei Kondensationen erzielt werden. Ich beschreibe im folgenden die von mir dargestellten Kondensationsprodukte.

Kondensation von Thioindoxyl mit Benzaldehyd.

14g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in 60 ccm Eisessig unter schwachem Erwärmen bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung aufgelöst, filtriert und zu dieser Lösung ein Überschuß von Benzaldehyd hinzugegossen. Nach Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure wurde einige Minuten erwärmt, wobei sich ein Brei von gelben Nadeln ausschied. Der Körper wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig oder Nitrobenzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 127°.

Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist folgende:

Lösungsmittel	Kälte	Wärme
Wasser	unlöslich	unlöslich
Alkohol	schwer	ziemlich leicht
Äther	schwer	mäßig
Benzol	schwer	schwer
Petroläther	ziemlich schwer	schwer
Nitrobenzol	ziemlich schwer	leicht

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt in der Kälte mit kirschroter Farbe auf, und gießt man die Lösung in kaltes Wasser, so fällt der Farbstoff in gelben Flocken unverändert aus. Setzt man hingegen in der Kälte rauchende Schwefelsäure hinzu, so löst der Körper sich mit roter Farbe auf, und zwar unter Bildung einer Sulfosäure, was daraus hervorgeht, das beim Eingießen in Wasser wohl eine orangegelbe Färbung, jedoch keine Fällung mehr erfolgt.

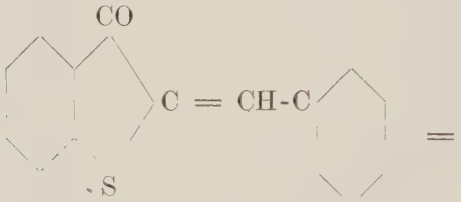
Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1148 g Substanz gaben 0,3165 g CO_2 und 0,0483 g H_2O.

Gefunden 75,17 Proz. Kohlenstoff,
- 4,61 - Wasserstoff.

Berechnet für Formel



= 75,63 Proz. C,
4,201 - H.

Kondensation von Thioindoxyl mit m-Nitrobenzaldehyd.

8 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in 40 ccm Eisessig bei schwachem Erwärmen gelöst, filtriert und diese Lösung mit 4 g m-Nitrobenzaldehyd vereinigt. Einige Minuten wurde, nach Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure, erwärmt, wobei sich das Kondensationsprodukt in hellgelben Nadeln ausschied. Nach dem Auskühlen wurde der Körper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 223—224°. Die Ausbeute war $4^1/_2$ g.

Die Löslichkeit der Verbindung ist folgende: In kaltem und warmem Wasser ist sie unlöslich, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, in der Kälte und Wärme schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel,

namentlich Nitrobenzol, nehmen sie in der Hitze in größerer Menge auf.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit blauvioletter Farbe auf, und beim Zusatz von kaltem Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Rauchende Schwefelsäure wirkt hingegen auf den Körper unter Bildung einer Sulfosäure ein, wobei eine kirschrot gefärbte Flüssigkeit entsteht. Gießt man diese in Wasser, so entsteht eine gelbe Färbung.

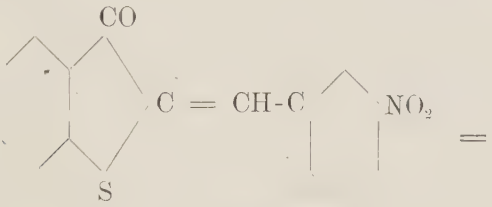
Analyse:

S-Bestimmung nach Carius.

0,19765 g Substanz gaben 0,1673 g Bariumsulfat.

Gefunden 11,58 Proz. S.

Berechnet für Formel



= 11,33 Proz. S.

Kondensation von Thioindoxyl mit Piperonal.

7 g Piperonal und 15 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in Eisessig aufgelöst, filtriert und dann vereinigt. Nach Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure wurde einige Minuten gekocht, wobei sich das Kondensationsprodukt in gelben Nadeln ausschied. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt blieb konstant bei 207° C.

Was die Löslichkeit des Kondensationsproduktes betrifft, so ist es unlöslich in kaltem und warmem Wasser; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, in der Kälte und Wärme schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen es beim Erhitzen in größerer Menge auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt in der Kälte mit blauvioletter Farbe auf, und nach Zusatz von kaltem Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Setzt man zum Körper hingegen in der Kälte rauchende Schwefelsäure hinzu, so entsteht unter Bildung einer Sulfosäure eine blauviolette Lösung, und nach dem Zusatz von Wasser färbt sie sich orangegelb.

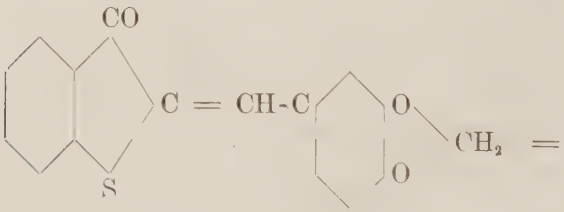
Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1436 g Substanz gaben 0,3588 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.

Gefunden 68,14 Proz. C,
- 3,69 - H.

Berechnet für Formel



= 68,07 Proz. C,
3,54 - H.

Kondensation von Thioindoxyl mit Protocatechualdehyd.

8 g Protocatechualdehyd und 15 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in Eisessig gelöst und filtriert. Nach Vereinigung der beiden Lösungen wurde etwas konzentrierte Salzsäure hinzugegossen und einige Minuten erwärmt, wobei sich das Kondensationsprodukt in orangegelben Nadeln abschied. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser, etwas Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die Ausbeute war $4^1/_2$ g. Bei 270° schmolz die Substanz noch nicht, und, im Reagenzglase auf höhere Temperatur erhitzt, sublimierte sie unter Bildung eines orangegelben Beschlages und unter teilweiser Zersetzung. Das Kondensationsprodukt ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, in der Kälte und Wärme schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen es beim stärkeren Erhitzen in größerer Menge auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit kirschroter Farbe auf, und bei Zusatz von kaltem Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Setzt man zur Substanz hingegen rauchende Schwefelsäure hinzu, so löst sie sich unter Bildung von Sulfosäure mit kirschroter Farbe auf. Gießt man diese Flüssigkeit in kaltes Wasser, so bildet sich eine gelbe Lösung. In Natronlauge löst sich der Körper in der Kälte und Wärme mit intensiv blauvioletter Farbe; in Natriumkarbonat hingegen löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme in stärkerem Maße mit rotvioletter Farbe.

Analyse:

S-Bestimmung nach Carius.

0,1412 g Substanz gaben 0,1210 g Bariumsulfat.

Berechnet 11,87 Proz. S.

Gefunden 11,75 - S.

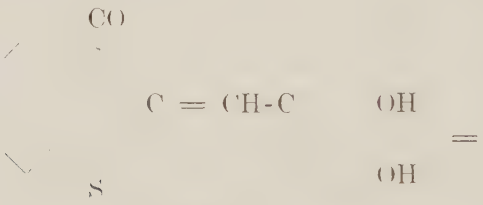
C- und H-Bestimmung.

0,1926 g Substanz gaben 0,4676 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Gefunden 66,19 Proz. C,

- 3,79 - H.

Berechnet für Formel



= 66,65 Proz. C,

3,70 - H.

Kondensation von Thioindoxyl mit Isatin.

13 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung in 60 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, filtriert und hierzu 5 g Isatin hinzugegeben. Nach Zusatz einer geringen Menge konzentrierter Salzsäure wurde einige Minuten gekocht, wobei sich das Kondensationsprodukt in roten Nadeln ausschied. Der Körper wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Man erhält so rote Nadeln, welche bei langsamem Abkühlen leicht zentimeterlang werden.

Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

S-Bestimmung nach Carius.

0,1125 g Substanz gaben 0,0939 g Bariumsulfat.

Berechnet 11,46 Proz. S.
Gefunden 11,37 - S.

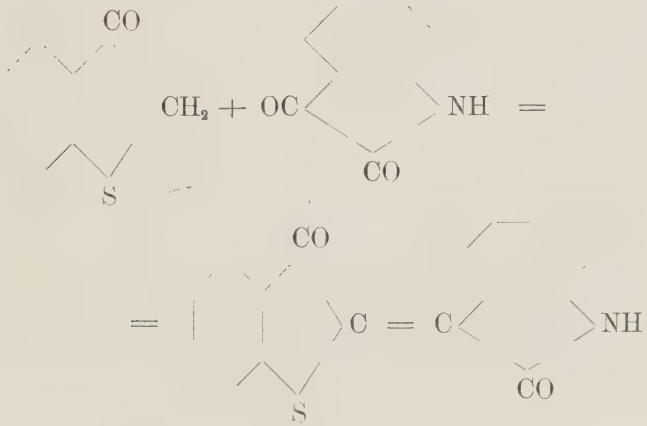
C- und H-Bestimmung.

0,1084 g Substanz gaben 0,2748 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.

Gefunden 69,09 Proz. C,
- 3,32 - H.
Berechnet 68,81 - C.
- 3,22 - H.

Nach Analogie der Kondensation von Indoxyl mit Isatin, wobei sich Indirubin bildet, ist es sehr wahrscheinlich, daß auch hier die dem Benzolkern benachbarte CO-Gruppe des Isatins mit dem Thioindoxyl reagiert, daß daher der entstehende Farbstoff als ein Indirubin aufzufassen ist, in welchem eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist. Mit dieser Anschauung stimmt auch die Nuance der Verbindung überein, welche wesentlich gelbstichiger ist als die des Thioindigo.

Die Formel wäre also zu schreiben:



Der Körper ist unlöslich in Wasser; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Petroläther in der Kälte und Wärme schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen ihn bei höherer Temperatur etwas reichlicher auf; doch ist auch hier die Löslichkeit wesentlich geringer als beim Thioindigo. Die Farbe der Lösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen, ist ein gelbliches Rosa. Im Spektralapparat beobachtet man einen Absorptionsstreifen in blaugrün. Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 270° und sublimiert bei höherem Erhitzen unter geringer Zersetzung in glänzenden Nadeln. Sie löst sich in alkalischer Hydrosulfitlösung unter Bildung eines schwach gelblich gefärbten Leukokörpers, der sich in alkalischer Lösung an der Luft sofort wieder zum Farbstoff regeneriert. Man kann ihn infolgedessen wie Indigblau aus einer Küpe färben und erhält scharlachrote Nuancen von großer Echtheit. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit violettstichig brauner Farbe. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Rauchende Schwefelsäure wirkt hingegen auf den Körper unter Bildung einer Sulfosäure ein, wobei eine violettrot gefärbte Flüssigkeit entsteht. Gießt man diese in Wasser, so entsteht eine rote Färbung.

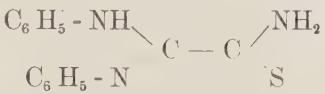
Kondensation von Thioindoxyl mit α-Isatinanilid.

Darstellung[1]) von α-Isatinanilid.

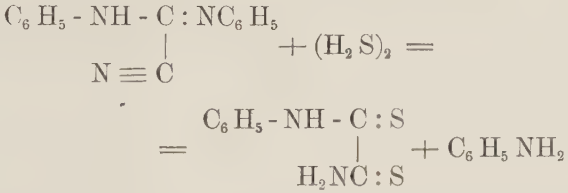
Nitrile werden im allgemeinen dadurch in Thioamide übergeführt, daß man in ihre alkoholische, mit

[1]) P. Friedlaender, Fortschritte der Teerfabrikation. 1900—1902, S. 576—578.

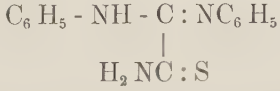
etwas Ammoniak versetzte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet und die gesättigte Lösung längere Zeit verschlossen stehen läßt oder im Wasserbad erhitzt. Versucht man auf diese Weise Hydrocyankarbodiphenylimid in das Thioamid der Formel



umzuwandeln, so beobachtet man, daß der Schwefelwasserstoff sofort lebhaft auf das Cyanid einwirkt, die Reaktion jedoch bei der Bildung des Thioamids nicht stehenbleibt, sondern unter Anilinabspaltung zu einem gelbroten kristallischen Endprodukte führt, daß sich als phenylierter Rubeanwasserstoff erweist.



Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß, obwohl eine frisch bereitete farblose Schwefelammoniumlösung den nämlichen unerwünschten Körper lieferte, die gleiche Lösung nach einigen Tagen, nachdem sich die Lösung stark gelb gefärbt hatte, das Hydrocyankarbodiphenylimid nicht mehr in Phenylrubeanwasserstoff, sondern in das erwartete Thioamid der Formel

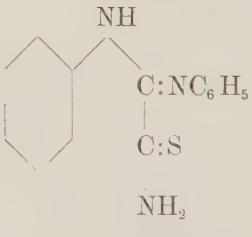


überführte. Da die Gelbfärbung des Schwefelammo-

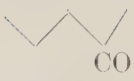
niums bekanntlich auf einer Oxydation unter Bildung von Ammoniumdisulfid

$$NH_4 — S — S — NH_4$$

beruht, so scheint es letztere Verbindung zu sein, welche den normalen Verlauf der Reaktion bewirkt, analog dem ähnlich konstituierten Wasserstoffsuperoxyd HO—OH, das Nitrile glatt in Säureamide überführt. Aus dem Hydrocyankarbodiphenylimid stellte Sandmeyer das α-Isatinanilid auf folgende Weise her. Es wurde an dasselbe durch gelbes Schwefelammonium ein Molekül Schwefelwasserstoff angelagert und das entstandene Thioamid in erwärmte Schwefelsäure eingetragen; hierbei erfolgte unter Abspaltung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, welch letzterer jedoch sofort mit der Schwefelsäure in Schwefel und Schwefeldioxyd sich umsetzte. Ringschluß.



$$+ H_2SO_4 =$$



$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}CO + NH_3 + SO_2 + H_2O + S$$

Es werden also 80 g konzentrierte Schwefelsäure auf 90° aufgewärmt, worauf man allmählich unter Rühren 20 g gut getrocknetes Thioamid eventuell

unter Kühlung einträgt, so daß die Temperatur beim Eintragen 95° nicht übersteigt. Unter lebhafter Entwicklung von Schwefeldioxyd geht das Thioamid in Lösung. Nachdem alles eingetragen ist, steigert man die Temperatur auf 105—110° so lange, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört. Alsdann läßt man erkalten und gießt die schwefelsaure Lösung unter gutem Rühren in überschüssige, mit genügend Eis versetzte Sodalösung. Das in braunen Kristallflocken sich ausscheidende α-Isatinanilid wird abfiltriert und bei gelinder Wärme getrocknet. Der Körper wird durch Umkristallisieren aus heißem Benzol oder Schwefelkohlenstoff gereinigt. Da das α-Isatinanilid mit Säuren Anilin abspaltet, nahm ich die Kondensation des Thioindoxyls mit demselben in der Weise vor, daß ich äquivalente Mengen von Thioindoxyl mit α-Isatinanilid in gewöhnlichem Petroleum in der Hitze löste und kurze Zeit kochte. Es scheiden sich hierbei schon in der Hitze dunkelviolette Kriställchen aus, so daß bei nicht zu großer Konzentration die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt. Man filtriert nach dem Erkalten und wäscht mit Petroläther nach. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn die aus thioindoxylkarbonsaurem Natron erhältliche Eisessiglösung von Thioindoxyl mit α-Isatinchlorid einige Zeit erwärmt wird. Zur völligen Reinigung der Substanz kristallisierte ich sie aus siedendem Naphtha und erhielt sie hierbei in dunkelvioletten Nadeln.

Der Körper ist unlöslich in Wasser; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen ihn bei stärkerem Erhitzen in größerer Menge auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das

Kondensationsprodukt in der Kälte mit grünlichblauer Farbe auf, und beim Zusatz von kaltem Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus.

Setzt man hingegen rauchende Schwefelsäure in der Kälte hinzu, so löst sich der Körper unter Bildung einer Sulfosäure mit blauer Farbe auf. Gießt man diese Flüssigkeit in kaltes Wasser, so entsteht eine violette Färbung. Das Kondensationsprodukt schmolz noch nicht bei 290°, und im Reagenzglase auf höhere Temperatur erhitzt, sublimiert es fast unzersetzt in blauvioletten Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Werte:

C- und H-Bestimmung.

0,1050 g Substanz gaben 0,2641 g CO_2 und 0,0339 g H_2O.

Gefunden 68,57 Proz. C,
- 3,58 - H.
Berechnet 74,57 - C,
- 3,95 - H.

0,1109 g Substanz gaben 0,2798 g CO_2 und 0,0368 g H_2O.

Gefunden 68,71 Proz. C,
- 3,67 - H.

0,1356 g Substanz gaben 0,3437 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.

Gefunden 69,12 Proz. C,
- 2,97 - H.

N-Bestimmung nach Dumas.

0,1346 g Substanz gaben bei 9,5° C und 729 mm 5,7 ccm N.

Gefunden 4,9 Proz. N.
Berechnet 7,9 - N.

0,2186 g Substanz gaben bei 12,5° C und 720 mm 9,8 ccm N.

Gefunden 5,028 Proz. N.

0,2264 g Substanz gaben bei 10° C und 731 mm 9,5 ccm N.

Gefunden 4,83 Proz. N.

S-Bestimmung nach Carius.

0,2228 g Substanz gaben 0,1900 g Bariumsulfat.

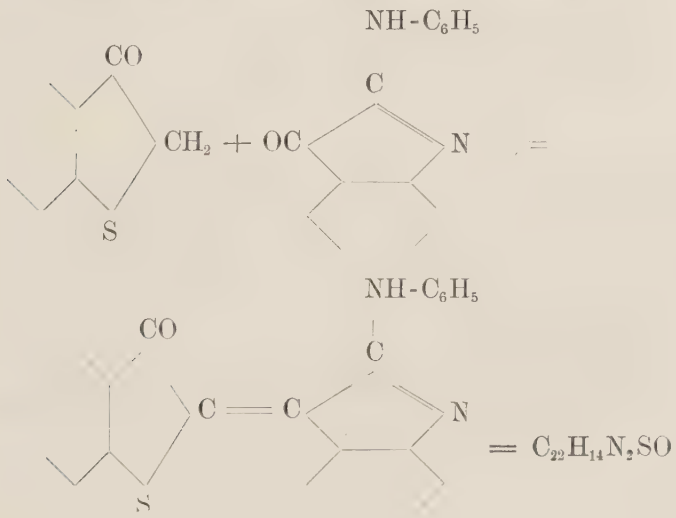
Gefunden 11,66 Proz. S.

Berechnet 9,04 - S.

0,0580 g Substanz gaben 0,0489 g Bariumsulfat.

Gefunden 11,56 Proz. S.

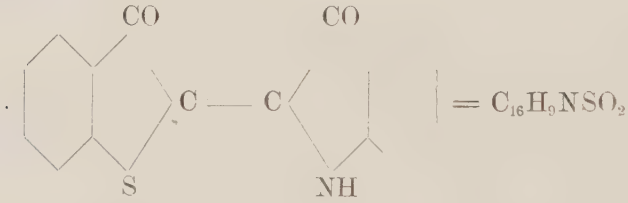
Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen also nicht auf eine Verbindung $C_{22}H_{14}N_2SO$, wie ich sie durch Vereinigung von α-Isatinanilid mit Thioindoxyl unter Wasseraustritt erwartete. Es schien mir nämlich zunächst wahrscheinlich, daß sich beide Substanzen zu einem Anilid des vorstehend beschriebenen Farbstoffes vereinigt hätten, welchem dann folgende Konstitutionsformel zukommen würde:



Dieser Formel würde aber folgende Zusammensetzung entsprechen:

74,57 Proz. C,
3,95 - H,
7,90 - N,
9,04 - S,
4,52 - O.

Dagegen stimmen die analytischen Befunde auf die für die Formel



berechneten Zahlen

68,81 Proz. C,
3,22 - H,
5,02 - N,
11,47 - S,
11,47 - O,
99,99

Es folgt aus diesem Resultate, daß bei der Einwirkung von α-Isatinanilid auf Thioindoxyl neben der Wasserabspaltung gleichzeitig ein Austritt von Anilin stattgefunden hat, und es schien deshalb nicht unwahrscheinlich, daß auch die Kondensation des Anilids mit dem Thioindoxyl an dem α-Kohlenstoffatom stattfindet, welcher den Anilidrest trägt. War diese Vermutung richtig, so konnte man zu demselben Produkte gelangen durch Einwirkung von Isatinchlorid

auf Thioindoxyl, da das Isatinchlorid hinsichtlich der Überführbarkeit in Indigo sich dem Isatinanilid sehr ähnlich verhält. Ich stellte mir deshalb Isatinchlorid nach den Angaben von Baeyer aus Isatin und Phosphorpentachlorid her, wobei ich von den Angaben Baeyers nur insofern abwich, als ich die Mischung von Isatin und der berechneten Menge Phosphorpentachlorid mit einer wesentlich größeren, nämlich der zehnfachen Menge Benzol erwärmte. Man erhält hierbei in der Hitze eine klare bräunlichrote Lösung, aus welcher beim Erkalten der größte Teil des Isatinchlorides in langen glänzenden Nadeln auskristallisiert, die sich bei schnellem Absaugen und Waschen mit Ligroin im Exsikkator einige Zeit aufheben lassen. Erwärmt man äquivalente Mengen von Thioindoxyl und Isatinchlorid in Petroleumlösung zum Kochen, so tritt schnell Farbstoffbildung ein, und es scheiden sich schon in der Hitze dunkel gefärbte Kristalle eines Farbstoffes aus, der in seiner Nuance, seinen Löslichkeitsverhältnissen und seiner Zusammensetzung mit den aus α-Isatinanilid erhaltenen die größte Übereinstimmung zeigt. Das zum Teil aus Naphtha, zum Teil aus Nitrobenzol umkristallisierte Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

C- und H-Bestimmung.

0,1025 g Substanz gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0316 g H_2O.

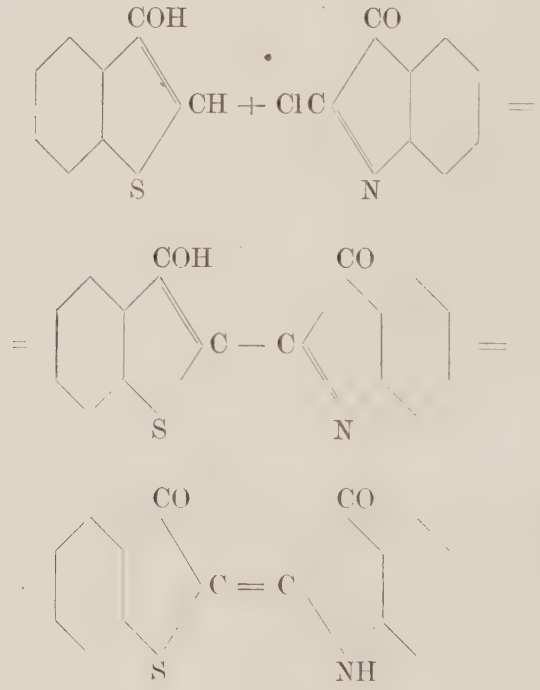
Gefunden	68,32	Proz.	C,
-	3,41	-	H.
Berechnet	68,81	-	C,
-	3,22	-	H.

N-Bestimmung nach Dumas.

0,2483 g Substanz gaben bei 8° C und 716 mm 10,9 ccm N.

Gefunden 4,99 Proz. N.
Berechnet 5,02 - N.

Es geht hieraus hervor, daß in der Verbindung ein Indigblau vorliegt, in welchem eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist, dessen Konstitution daher folgenden Ausdruck findet:



Kondensation von Thioindoxyl mit m-Bromisatin.

10 g Isatin wurden bei schwachem Erwärmen in Eisessig gelöst, hierzu 10 g mit etwas Eisessig verdünntes Brom hinzugegossen und umgeschüttelt. Ein Teil des Reaktionsproduktes fiel gleich aus; dann wurde noch kurze Zeit erwärmt, nach dem Abkühlen abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und bei 120° getrocknet. Die Ausbeute war $4^1/_4$ g.

1 g m-Bromisatin und 2 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in warmem Eisessig aufgelöst, filtriert und vereinigt. Nach Zusatz einer kleinen Menge konzentrierter Salzsäure, wobei sofort eine erhebliche Menge des Kondensationsproduktes ausfiel, wurde einige Minuten erwärmt. Der in roten Nadeln ausfallende Körper wurde nach dem Abkühlen abgesaugt, mit Wasser, etwas Alkohol und Äther gewaschen, aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen. Bei 270° schmolz der Körper noch nicht und im Reagenzglase auf höhere Temperatur erhitzt, sublimierte er unter Bildung eines roten Beschlages und teilweiser Zersetzung. Das Kondensationsprodukt ist in Wasser unlöslich; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen es bei stärkerem Erhitzen in größerer Menge auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schmutziggrüner Farbe auf, und bei Zusatz von kaltem Wasser fällt sie wieder unverändert aus. Rauchende Schwefelsäure wirkt hingegen unter Bildung von Sulfosäure auf die Substanz ein, wobei sie sich mit violettstichig roter Farbe löst. Gießt man die Flüssigkeit in Wasser, so entsteht eine rote Färbung.

Analyse:

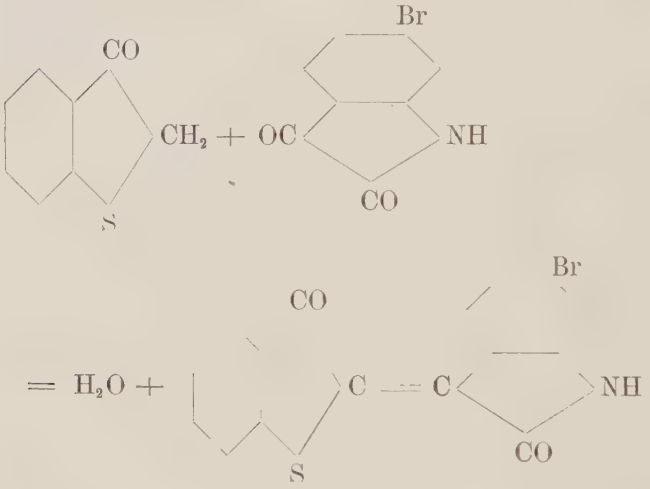
Br-Bestimmung nach Carius.

0,2006 g Substanz gaben 0,1040 g Bromsilber.

Gefunden 22,03 Proz. Br.

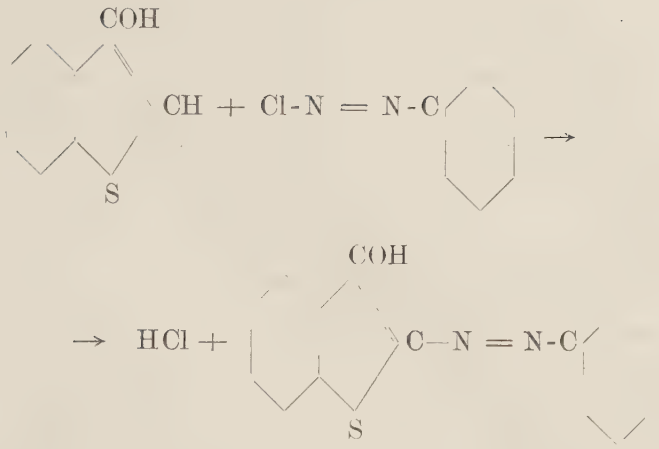
Berechnet 22,33 - Br.

Die Konstitutionsformel der Verbindung ist also folgende:



Azoderivate des Thioindoxyls.

Bei der großen Ähnlichkeit des Thioindoxyls mit dem α-Naphthol konnte man von vornherein annehmen, daß es sich auch mit Diazoverbindungen in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen von der allgemeinen Formel



umsetzt.

Dieselben wären zu vergleichen mit den Orthooxyazofarbstoffen des α-Naphthols, mit dem sie in der Tat auch in der Nuance große Ähnlichkeit zeigten. Für die Darstellung dieser Farbstoffe erwies es sich nicht als erforderlich, vom Thioindoxyl auszugehen; es konnte vielmehr mit demselben Erfolge auch die Thioindoxylkarbonsäure verwendet werden. Die Kombination mit p-Nitranilin wurde in folgender Weise vorgenommen.

Darstellung eines Azofarbstoffes aus Thioindoxyl und diazotiertem p-Nitranilin.

5 g des Natriumsalzes der Thioindoxylkarbonsäure wurden in kaltem Wasser aufgelöst und hierzu 90 ccm einer Lösung von diazotiertem p-Nitranilin allmählich unter fortwährendem Umrühren hinzugegossen, wobei jedoch zu beachten war, daß die Lösung immer alkalisch blieb. Indem man einen Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier bringt und daneben einen Tropfen der Diazolösung, kann man kontrollieren, ob schon genügend Diazolösung zugegeben wurde,

da, wenn dies nicht der Fall ist, an der Berührungsstelle noch eine Bildung von Azofarbstoff erfolgen muß. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, aus Naphtha umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen, wobei der Körper in orangeroten nadelförmigen Kristallen verblieb. Die Ausbeute war 2 g. Bei 270° schmolz die Substanz noch nicht, und im Reagenzglase auf höhere Temperatur erhitzt, sublimierte sie unter starker Zersetzung. In kaltem und warmem Wasser ist der Körper unlöslich; in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, in der Kälte und Wärme schwer löslich; nur hochsiedende Lösungsmittel, namentlich Nitrobenzol, nehmen ihn bei stärkerem Erhitzen in größerer Menge auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit kirschroter Farbe auf, und bei Zusatz von kaltem Wasser fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Setzt man hingegen zur Substanz rauchende Schwefelsäure hinzu, so löst sie sich unter Bildung einer Sulfosäure mit schwarzer Farbe auf. Gießt man diese Flüssigkeit in kaltes Wasser, so entsteht eine orangerote Färbung. In Natronlauge löst sich der Körper in der Kälte und Wärme mit intensiv blauvioletter Farbe; in Natriumkarbonat löst er sich hingegen in der Kälte nicht, in der Wärme mit blauvioletter Farbe.

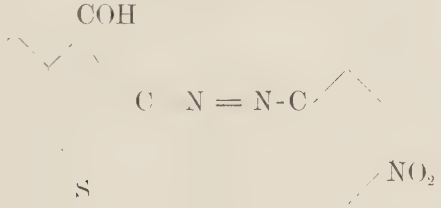
Analyse:

N-Bestimmung nach Dumas.

0,2072 g Substanz gaben bei 10,55° C und 719 mm 26,0 ccm N.

Gefunden 14,17 Proz. N.

Berechnet für Formel



= 14,07 Proz. N.

Darstellung von Anilinazothioindoxyl aus Thioindoxyl und Diazobenzol.

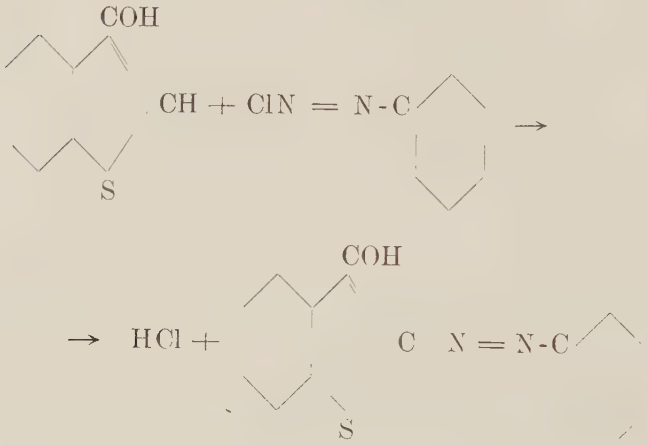
Dieser Azofarbstoff bildet sich ganz analog dem vorhergehenden und wird, aus Naphtha umkristallisiert, mit Petroläther gewaschen, wobei er in orangegelben Nadeln ausfällt, welche bei 191—192° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit roter Farbe auf, und gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so fällt der Farbstoff wieder unverändert aus. Rauchende Schwefelsäure wirkt hingegen auf den Körper unter Bildung einer Sulfosäure ein, wobei sich die Flüssigkeit kirschrot färbt. Gießt man diese in kaltes Wasser, so entsteht eine orangegelbe Färbung. Natronlauge nimmt die Substanz in der Kälte wenig mit gelber, in der Wärme mit gelbstichig roter Farbe auf; in Natriumkarbonat löst sie sich hingegen in der Kälte nicht, in der Wärme mit gelber Farbe.

Analyse:

0,2542 g Substanz gaben bei 9,5° C und 729 mm 24,5 ccm N.

Gefunden 11,09 Proz. N.
Berechnet 11,04 - N.

Die Konstitution der Verbindung ist also durch folgende Formel auszudrücken:



Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Technologischen Gewerbe-Museum zu Wien Oktober 1905 begonnen und November 1906 zu Ende geführt.

Herrn Prof. Dr. Paul Friedländer möchte ich an dieser Stelle für die vielfachen Anregungen und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Kaufmanns Karl Klaber und seiner Gattin, geb. Wolf, wurde ich, Hugo Klaber, am 3. Februar 1882 zu Sopron in Ungarn geboren. Ich bin mosaischer Konfession.

Meine Schulbildung beendete ich auf dem Lyzeum zu Sopron, welches ich 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Oktober 1901 bezog ich die Königliche Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin und widmete mich daselbst 6 Semester den Naturwissenschaften, hauptsächlich der Chemie, am I. Chemischen Institut der Universität, wo ich auch das praktische Verbandsexamen bestand.

1904—1905 studierte ich am Chemischen Institut der Universität Wien.

Meine Promotionsprüfung bestand ich am 2. Februar 1911 in der Berliner Philosophischen Fakultät.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Fischer, Gabriel, Jodl, Lieben, Mullner, Pomeranz, Stock, Stumpf, Warburg, Wegscheider, Wichelhaus.

Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus.